

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

WEISS, Klaus
 DaimlerChrysler AG
 Intellectual Property Management
 FTP - C106
 D-70546 Stuttgart
 ALLEMAGNE

FTP

Eing.:

27 Aug. 1999

UT.,

2. Erledigung

FTP/E

FTP/P

FTP/R

IMPORTANT NOTICE

Date of mailing (day/month/year) 19 August 1999 (19.08.99)					
Applicant's or agent's file reference 27703/WO/1					
International application No. PCT/EP99/00611	International filing date (day/month/year) 30 January 1999 (30.01.99)	Priority date (day/month/year) 13 February 1998 (13.02.98)			
Applicant DAIMLERCHRYSLER AG et al					

1. Notice is hereby given that the International Bureau has communicated, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this Notice:
 CN,EP,JP,KR,US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present Notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:
 BR,BY,CA,CZ,HU,PL,RU

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this Notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on
 19 August 1999 (19.08.99) under No. WO 99/41069

REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a **demand for international preliminary examination** must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))

If the applicant wishes to proceed with the international application in the **national phase**, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and Volume II of the PCT Applicant's Guide.

The International Bureau of WIPO
 34, chemin des Colombettes
 1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Authorized officer

J. Zahra

Telephone No. (41-22) 338.83.38



PATENT COOPERATION TREATY

PCT

From the INTERNATIONAL BUREAU

NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

Date of mailing (day/month/year) 19 August 1999 (19.08.99)	To: WEISS, Klaus DaimlerChrysler AG Intellectual Property Management FTP - C106 D-70546 Stuttgart ALLEMAGNE		
Applicant's or agent's file reference 27703/WO/1	<div style="text-align: right; border: 1px solid black; padding: 5px;"> FTP Eing.: UT., 27 Aug. 1999 <small>z. Erledigung FTP/E FTP/P FTP/S Rücksendung</small> </div>		
International application No. PCT/EP99/00611	International filing date (day/month/year) 30 January 1999 (30.01.99)	Priority date (day/month/year) 13 February 1998 (13.02.98)	
Applicant DAIMLERCHRYSLER AG et al			

1. Notice is hereby given that the International Bureau has communicated, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this Notice:
CN,EP,JP,KR,US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present Notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:
BR,BY,CA,CZ,HU,PL,RU

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this Notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on 19 August 1999 (19.08.99) under No. WO 99/41069

REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a **demand for international preliminary examination** must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 18 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))

If the applicant wishes to proceed with the international application in the **national phase**, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and Volume II of the PCT Applicant's Guide.

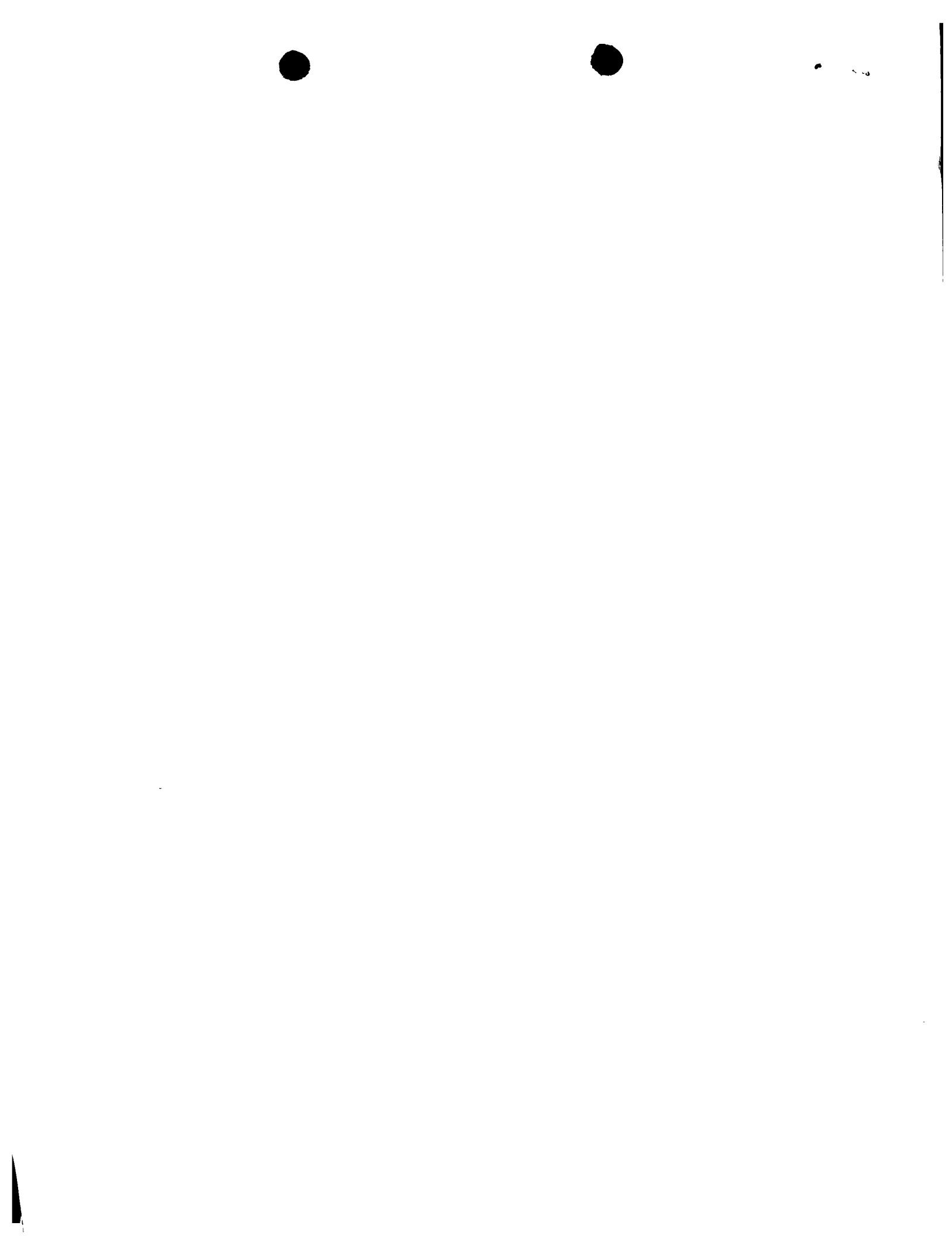
The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Authorized officer

J. Zahra

Telephone No. (41-22) 338.83.38



PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : B32B 18/00, C04B 35/80, F16D 69/02		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/41069
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 19. August 1999 (19.08.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/00611		(81) Bestimmungsstaaten: BR, BY, CA, CN, CZ, HU, JP, KR, PL, RU, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 30. Januar 1999 (30.01.99)			
(30) Prioritätsdaten: 198 05 868.3 13. Februar 1998 (13.02.98) DE		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): DAIMLERCHRYSLER AG [DE/DE]; Epplestrasse 225, D-70567 Stuttgart (DE).			
(72) Erfinder; und			
(75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): HAUG, Tilmann [DE/DE]; Erlenweg 3B, D-88690 Uhldingen (DE). REBSTOCK, Kolja [DE/DE]; Löfflerstrasse 16, D-89073 Ulm (DE). SCHWARZ, Christian [DE/DE]; Trollingerweg 15, D-89075 Ulm (DE).			
(74) Anwälte: WEISS, Klaus usw.; DaimlerChrysler AG, Intellectual Property Management, FTP – C106, D-70546 Stuttgart (DE).			

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING A FIBRE COMPOSITE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES FASERVERBUNDWERKSTOFFS

(57) Abstract

The invention relates to a method for producing a fibre composite with highly heat-resistant fibres, especially on the basis of carbon, silicon, boron and/or nitrogen. According to said method a compression moulding material is produced from fibres, binding agent and possibly fillers and/or adjuvants and pressed into a green body in a compression mould. The invention provides for the production of different compression moulding materials containing fibres of different quality and/or in different proportions, and for the compression mould to be successively filled in several steps with the different compression moulding materials. The invention also relates to a fibre composite produced according to said method.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen eines Faserverbundwerkstoffes mit hochwarmfesten Fasern, insbesondere auf der Basis von Kohlenstoff, Silizium, Bor und/oder Stickstoff, wobei aus Fasern, Bindemittel und gegebenenfalls Füllstoffen und/oder Zuschlagstoffen eine Preßmasse hergestellt wird, die in einer Preßform zu einem Grünkörper verpreßt wird. Erfindungsgemäß ist vorgesehen, daß verschiedene Preßmassen hergestellt werden, die Fasern mit unterschiedlicher Qualität und/oder in unterschiedlichen Anteilen enthalten, und die Preßform in mehreren Schritten nacheinander mit den verschiedenen Preßmassen gefüllt wird. Die Erfindung betrifft ferner einen derartigen Faserverbundwerkstoff.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Maurenien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Verfahren zur Herstellung eines Faserverbundwerkstoffes

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Faserverbundwerkstoffes nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1 und einen Faserverbundwerkstoff nach dem Oberbegriff des Anspruchs 16 bzw. 17.

Ein gattungsgemäßes Verfahren sowie ein gattungsgemäßer keramischer Verbundwerkstoff sind in der nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung 197 11 829.1 beschrieben. Die daraus bekannten Verstärkungsfasern sind hochwarmfeste Fasern, die in Form von Kurzfaserbündeln vorliegen. Die Faserbündel sind mit einem zur Pyrolyse geeigneten Bindemittel imprägniert. Dazu werden die Faserbündel in das Bindemittel getaucht. Das Bindemittel wird anschließend verfestigt. Damit werden die Faserbündel zusammengehalten und mechanisch verstärkt. Die Faserbündel werden mit weiteren Bindemitteln und Füllmitteln vermischt, und die Mischung wird zu einem CFK-Körper oder "Grünkörper" warm verpreßt, der anschließend unter Vakuum oder Schutzgas zu einem Formkörper mit einer Kohlenstoff-Matrix (C/C-Körper) pyrolysiert wird. Dabei wird auch die Faserbeschichtung umgewandelt, so daß die Faserbündel anschließend mit einer Kohlenstoffschicht überzogen sind. Der Formkörper wird anschließend mit einer Siliziumschmelze infiltriert. Danach liegt ein C/SiC-Faserverbundwerkstoff vor, in dem die Faserbündel in eine Matrix auf SiC-Basis eingebettet sind. Die Kurzfaserbündel sind in der Matrix statistisch verteilt eingebettet, wobei die einzelnen Filamente weitgehend erhalten sind. Die Beschichtung aus Kohlenstoff hat mit dem Matrixwerkstoff reagiert. Dadurch werden die Faserbündel vor dem aggressiven

siven Angriff der Siliziumschmelze geschützt. Diese Faserverbundkeramik zeigt sehr gute tribologische Eigenschaften und ist darüber hinaus relativ preisgünstig und einfach herstellbar. Er ist insbesondere zur Herstellung von Bremsscheiben und/oder Bremsbelägen geeignet.

Dieser Werkstoff ist jedoch besonders hohen mechanischen Beanspruchungen, wie sie beispielsweise durch große Fahrzeugmassen oder extreme Geschwindigkeiten auftreten, nicht gewachsen, da er dafür zu spröde und zu wenig schadenstolerant ist.

Es gibt bereits verschiedene Lösungsvorschläge, um dieses Problem zu umgehen. Das deutsche Gebrauchsmuster 296 10 498 beschreibt eine Fahrzeugbrems- bzw. Fahrzeugkupplungsscheibe aus C-C/SiC-Verbundwerkstoff, wobei die Scheibe eine SiC-Beschichtung aufweist. Damit ist der äußere Bereich der Scheibe aus keramischem Material und liefert sehr gute Reibwerte, während der Kern ein Kohlenstoff-Körper ist, der durch seine Quasi-Duktilität eine hohe Schadenstoleranz aufweist. Die Herstellung derartig beschichteter Körper ist jedoch aufwendig und entsprechend teuer. Deswegen finden sie auch nur für besondere Anwendungen, zum Beispiel im Rennsport, Verwendung.

Die europäische Patenanmeldung EP 0 564 245 beschreibt ebenfalls einen mehrschichtigen Werkstoff, der jedoch mit einer Schutzschicht versehen werden muß, um das Eindringen von Silizium in tiefere Bereiche zu verhindern. Auch dies ist ein sehr aufwendiges und teures Verfahren.

Aufgabe der Erfindung ist es daher, einen Faserverbundwerkstoff der oben genannten Art bereitzustellen, der eine noch höhere Festigkeit und bessere Quasiduktilität des Bauteils bietet. Aufgabe der Erfindung ist ferner, ein Verfahren zu seiner Herstellung bereitzustellen, mit dem der Werkstoff einfach und preisgünstig herstellbar und daher für die Serienproduktion geeignet sind.

Die Lösung besteht in einem Verfahren mit den Merkmalen des Anspruchs 1 bzw. in einem Faserverbundwerkstoff mit den Merkmalen des Anspruchs 16 bzw. 17.

Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich dadurch aus, daß zur Herstellung des Grünkörpers die Presse nacheinander mit den verschiedenen Preßmassen gefüllt wird, wobei die innere Preßmasse aus Fasern schadenstoleranter Kern und die äußerste Preßmasse aus Fasern keramisierte Reibsicht besteht.

Der erfindungsgemäße Werkstoff ist also ein Gradientenwerkstoff, dessen Vorteil in dem sehr einfachen erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren liegt.

Erfindungsgemäß ist vorgesehen, bei der Herstellung des Grünkörpers die Preßmassen im Preßwerkzeug beim Befüllen so zu schichten, daß beim späteren Bauteil die hoch verschleißfeste, zu einem großen Teil keramisierte Reibsicht kontinuierlich in einen schadenstoleranten Kern übergeht. Auf diese Weise wird die hohe Verschleißbeständigkeit mit sehr guten mechanischen Kennwerten kombiniert.

Sind also die mechanischen Belastungen für das Bauteil extrem hoch, können Festigkeits- und Dehnungswerte, wie sie zum Beispiel im Dreipunkt-Biegetest nachgewiesen werden können, weiter gesteigert werden. Bei besonders hohen mechanischen Beanspruchungen, wie sie beispielsweise durch hohe Fahrzeugmassen oder extreme Geschwindigkeiten hervorgerufen werden, ist es möglich, daß bekannte Verfahren zur preisgünstigen Herstellung von faserverstärkter Verbundkeramik dahingehend anzupassen, daß der Werkstoff bzw. das Bauteil hohe Festigkeit und sehr gute Verschleißfestigkeit nach außen mit deutlich gesteigert er Quasiduktilität nach innen bietet.

Der Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt darin, daß keine Notwendigkeit besteht, Schichten mit verschiedenen Eigenschaften durch aufwendige Fügeverfahren zu verbinden. Der Gradient entsteht hier alleine durch die Befüllung. Die ein-

zelnen Schichten weisen durch das Verfahren keine definierten Trennschichten auf.

Die notwendigen Füllhöhen lassen sich je nach Anwendung im Einzelfall aus Versuchen über die Verpreßbarkeit der verschiedenen Preßmassen bei konstantem Druck ermitteln.

Vorteilhafte Weiterbildungen ergeben sich aus den Unteransprüchen.

Eine stark keramisierte Reibsicht auf der Bauteil-, z.B. der Bremsscheibenoberfläche erhält man dadurch, daß die in der Preßmasse verarbeiteten Fasern Beschichtungen tragen, die es der Siliziumschmelze ermöglichen, außer kohlenstoffhaltigen Füllstoffen und pyrolysierten Bindern auch Kohlenstoff-Fasern teilweise zu Siliziumcarbid zu konvertieren. Dies gelingt, in dem bekannte Beschichtungen entsprechend dünn aufgetragen werden bzw. reaktivere kohlenstoffhaltige Beschichtungen Verwendung finden.

Die mit einer entsprechenden dünnen Beschichtung versehenen Fasern sind dadurch bei der Verarbeitung zur Preßmasse relativ weich. Sie weisen nach dem Mischen und Pressen einen hohen Verschlingungsgrad auf. Das bedeutet, daß es wenig bis gar keine Zwischenräume gibt, in denen sich beispielsweise Silizium ansammeln kann und somit nach der Infiltration mit flüssigem Silizium als nicht abreagiertes Rest-Silizium zurückbleibt. Die Fasern sind ferner reaktiv an die Matrix gebunden. Daraus folgt ein hoher Anteil an keramischer Faser. Die entstehende Reibsicht weist daher eine hohe Festigkeit mit ausreichender Schadenstoleranz auf und ist gekennzeichnet durch eine hohe Verschleißfestigkeit. Eine mit diesem Verfahren hergestellte Bremsscheibe weist z. B. einen hohen Reibwert mit entsprechend abgestimmten Belägen auf.

Auf mindestens einen Teil der verwendeten Verstärkungsfasern wird eine Schicht aus Pyrokohlenstoff (PyC) aufgebracht. Erst

dann wird nach dem bekannten Verfahren eine einfache Tauchbeschichtung vorgenommen.

Diese bevorzugten Verstärkungsfasern sind also je einzeln mit zwei zusätzlichen Schichten überzogen. Die untere, direkt auf der Faser aufgetragene Schicht ist aus Pyrokohlenstoff. Auf diese Schicht ist eine an sich bekannte Tauchbeschichtung aus einem pyrolysbaren Bindemittel aufgebracht. Bei der Infiltrierung des porösen Formkörpers mit flüssigem Silizium wirkt die aus der Harzbeschichtung hervorgegangene Kohlenstoffschicht als „Opferschicht“. Das flüssige Silizium reagiert mit dieser äußersten Schicht zu Siliziumcarbid. Dieses stellt eine Diffusionsbarriere für das flüssige Silizium dar, welches somit nicht weiter in die Faser eindringen kann. Die tiefer gelegene Schicht aus Pyrokohlenstoff und die Verstärkungsfasern im Kern werden nicht angegriffen.

Die so behandelten Fasern zeichnen sich durch besonders hohe Festigkeit aus. Die zusätzliche Schicht aus Pyrokohlenstoff bewirkt auch eine optimale Anbindung der Verstärkungsfasern an die Matrix. Sie wirken rißumleitend und sind längsbeweglich gleitend, was die guten Ergebnisse der Festigkeits- und Dreipunktbiegeversuche bewirkt. Faser-Pullout-Effekte sind möglich.

Durch die Verwendung dieser Verstärkungsfasern bei der Herstellung des erfindungsgemäßen Faserverbundwerkstoffs, auch in geringen Anteilen am Gesamtfaservolumen, lassen sich die Werte für Festigkeit und Dehnung, wie sie zum Beispiel im Dreipunktbiegetest nachgewiesen werden können, deutlich steigern. Die übrigen Parameter werden dadurch nicht beeinträchtigt.

Durch die Beschichtung der PyC-Fasern mit einer Harzlösung erhält man die Möglichkeit, diese Fasern auch für silizierte Werkstoffe zu verwenden.

Das Verfahren zur Herstellung dieser Verstärkungsfasern zeichnet sich dadurch aus, daß Kohlenstoff-Fasern zunächst mit py-

rolytischem Kohlenstoff beschichtet werden. Darunter werden hier sowohl pyrolysierte Tauchbeschichtungen wie z.B. Pech als auch aus der Gasphase abgeschiedene Schichten verstanden. Die Fasern werden anschließend mit pyrolysisbarem Kunststoffmaterial versehen.

Die Beschichtung mit pyrolytischem Kohlenstoff kann einmal durch Tauchbeschichtung, z. B. Eintauchen in ein Pechbad erfolgen. Dieses Verfahren eignet sich insbesondere für Langfasern. Zum anderen kann auf die Fasern eine CVD-Beschichtung, z. B. mit Methan in einem Reaktor, aufgetragen werden. Dieses Verfahren ist sowohl für Langfasern als auch für Kurzfasern gut geeignet.

Die Verwendung von Pech hat den Vorteil, daß als Pyrokohlenstoffschicht kristalliner Kohlenstoff entsteht, der wesentlich langsamer mit flüssigem Silizium reagiert als eine Schicht aus amorphem Kohlenstoff, wie sie bei der Verwendung z. B. eines Phenolharzes entsteht. Dadurch wird die Diffusionsbarriere für den amorphen Kohlenstoff noch verstärkt.

Langfasern werden vorzugsweise nach der Beschichtung und vor der Verarbeitung zu einem Grünkörper verschnitten.

Es können behandelte Einzelfasern oder Faserbündel verwendet werden. Diese Faserbündel bestehen vorzugsweise aus etwa 1.000 bis 14.000 Einzelfasern mit mittleren Durchmessern von etwa 5 bis 10 µm und einer Länge von etwa 1 bis 30 mm. Auf diese Weise können auch kommerziell erhältliche Faserbündel verwendet werden. Dies ermöglicht eine kostengünstige Herstellung.

Für den erfindungsgemäßen Gradientenwerkstoff bedeutet dies, daß in den nacheinander in die Preßform geschichteten Preßmassen Verstärkungsfasern enthalten sind, bei denen die Qualität der Faserbeschichtung von außen nach innen gesteigert wird. Im Kern einer späteren Bremsscheibe finden beispielsweise PyC-beschichtete Kohlenstoff-Fasern Verwendung, wodurch ein schadenstolerantes Verhalten für das gesamte Bauteil gewähr-

leistet ist. Die weitere Befüllung geschieht mit Preßmassen, die Fasern mit abnehmender Beschichtungsqualität enthalten, bis wiederum für die Reibschicht nur noch schwach beschichtete Fasern - im Extremfall unbeschichtete Fasern - zum Einsatz kommen. Die äußerste Schicht, die dann als eigentliche Reibschicht dient, kann also überwiegend oder sogar vollständig aus Siliziumcarbid bestehen, weil die schwach oder gar nicht beschichteten Fasern während der Flüssigsilizierung überwiegend oder vollständig zu Siliziumcarbid konvertiert werden.

Weiterhin ist es möglich, den Gradienten in mechanischen und tribologischen Eigenschaften nicht allein über die Faserbeschichtung zu erreichen, sondern sowohl Faserqualität als auch Faserlänge zu variieren.

Die Verwendung von Kurzfasern hat den weiteren Vorteil, daß durch den Befüllungs- und Preßvorgang auch Fasern senkrecht zur Preßebene orientiert werden und somit einen kontinuierlichen Übergang der Eigenschaften gewährleisten.

Zur Herstellung des erfindungsgemäßen Werkstoffes können alle gängigen Verstärkungsfasern verwendet werden. Bevorzugt werden Kohlenstoff-Fasern. Aber auch andere hochwarmfeste Fasern, wie Siliziumcarbid-Fasern oder Fasern auf der Basis von Si/C/B/N sind grundsätzlich geeignet. Ferner sind Glas- oder Metallfasern, z. Bsp. auf der Basis von Titan geeignet. Gut geeignet sind auch Aramidfasern.

Diese verschiedenen Variablen ermöglichen in Kombination eine definierte Änderung der Werkstoffeigenschaften über die Dicke der Scheibe.

Ausführungsbeispiele der vorliegenden Erfindung werden im folgenden anhand der beigefügten Zeichnungen näher beschrieben. Es zeigen:

Figur 1 eine schematische Darstellung eines Querschnitts über eine PyC-beschichtete Kohlenstoff-Faser;

Figur 2 einen schematischen Querschnitt durch einen erfindungsgemäßen Gradientenwerkstoff;

Figur 3 eine Abbildung einer nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Bremsscheibe im CFK-Zustand (Grünkörper);

Figur 4,5 Schliffbilder des Gradientenaufbaus der Bremsscheibe aus Figur 3.

Die in Figur 1 dargestellte Verstärkungsfaser 1 weist einen inneren Kern 2 aus einer Kohlenstofffaser auf. Dieser Kern 2 ist mit einer Beschichtung 3 aus Pyrokohlenstoff versehen. Die Beschichtung 3 ist vorzugsweise etwa 100-300 nm dick. Ein bevorzugter Pyrokohlenstoff Auf der Beschichtung 3 ist eine äußere Schicht 4 aus einem pyrolysierbaren Bindemittel aufgebracht. Die Schicht 4 ist vorzugsweise etwa 200-800 nm dick. Dieses Bindemittel ist beispielsweise ein pyrolysierbares Harz oder Harzgemisch, vorzugsweise aus der Gruppe der Phenolharze. Die Schicht 4 wird bei der späteren Pyrolyse in Kohlenstoff umgewandelt, der wiederum bei der Infiltration mit flüssigem Silizium zu Siliziumcarbid reagiert. Der innere Bereich der Verstärkungsfaser 1, nämlich die Beschichtung 3 aus Pyrokohlenstoff und der von der Beschichtung 3 umhüllte Kern 2 der Verstärkungsfaser 1 werden vom flüssigen Silizium nicht angegriffen.

Diese Fasern sind auf verschiedene Weise herstellbar. Ein mögliches Verfahren eignet sich gut zur Beschichtung von Langfasern. Die Langfasern werden zunächst in ein Pechbad eingetaucht und anschließend in einer Trocknungsstation getrocknet. Die derart beschichteten Fasern werden schließlich in ein Bad aus einem pyrolysierbaren Phenolharz eingetaucht. Nachdem Durchlaufen einer weiteren Trocknungsstation sind die Langfasern einsatzbereit und können z. Bsp. auf die gewünschte Länge geschnitten werden.

Ein weiteres mögliches Verfahren ist sowohl zur Beschichtung von Kurzfasern als auch zur Beschichtung von Langfasern geeignet. Die Fasern werden zunächst einer CVD-Beschichtung, zum Beispiel mit Methan, und anschließend einer Tauchbeschichtung in einem Bad aus pyrolysierbarem Phenolharz unterzogen.

Das Herstellungsverfahren für den erfindungsgemäßen Werkstoff ist an sich bekannt und z. Bsp. in der deutschen Patentanmeldung 197. 11 829.1 beschrieben.

Die Mischung zur Herstellung der Grünkörper besteht aus Fasern oder Faserbündeln, einem pyrolysierbaren Bindemittel, z. B. einem Phenolharz, und ggf. kohlenstoffhaltigen Füllmitteln wie Graphit oder Ruß sowie weiteren Füllmitteln wie Silizium, Carbiden, Nitriden oder Boriden, vorzugsweise Siliziumcarbid, Titancarbid oder Titanborid in Pulverform. Weitere bevorzugte Füllmittel zur Beeinflussung der Pyrolysekinetik, insbesondere zur Beschleunigung der Pyrolyse, sind z. Bsp. Polyvinylalkohol oder Methylcellulose. Ferner können der Mischung Zusätze von Eisen, Chrom, Titan, Molybdän, Nickel oder Aluminium zugegeben werden. Diese Zusätze verbessern das Verhalten des flüssigen Siliziums bei der Infiltration.

Die Bäder können auch bereits mit Füllstoffen wie z. Bsp. Graphit versetzt sein.

Die kohlenstoffhaltigen Füllmittel unterstützen den Zusammenhalt bei der Herstellung und anschließenden Pyrolyse des Grünkörpers und beschleunigen die Pyrolyse. Die weiteren Füllmittel dienen zur Einstellung der Verschleißfestigkeit der späteren Verbundkeramik.

Der Grünkörper kann durch Trocken- oder Warmfließpressen eines Granulates hergestellt werden. Das Granulat kann durch Aufbaugranulation der oben aufgezählten Komponenten erhalten werden. Das Granulat wird nach der Herstellung getrocknet und zu einem Grünkörper verpreßt. Dabei ist eine endformnahe Fertigung des

Grünlings möglich. Da bei der Pyrolyse und Infiltration mit flüssigem Silizium wenig Schwindung auftritt, ist der Aufwand für die Nachbearbeitung gering.

Die oben beschriebene Mischung kann aber auch mit thermisch aushärtbaren Bindemitteln in einem Kneter gemischt, in einer Form gepreßt und unter Erwärmung zu einem Grünkörper ausgehärtet werden. Dabei kann der Grünkörper oder der aus der Pyrolyse des Grünkörpers resultierende poröse Formkörper auf eine gewünschte Form nachgearbeitet werden.

Die Porosität des Formkörpers lässt sich durch die Wahl der Zuschlagstoffe und ihre Menge einstellen.

Ausführungsbeispiel 1

Aus 6 mm langen Kurzfasern SCF6 und 3 mm langen Kurzfasern SCF3 der Firma SGL, Phenolharz, Titancarbid und Graphitfüllstoff wurden drei verschiedene Preßmassen hergestellt.

Preßmasse 1 enthielt 3 mm-Fasern mit ausschließlich kommerzieller Epoxidharzschierte. Preßmasse 2 enthielt 6 mm-Fasern, die durch Tränken in einer Pechlösung (Carbores, Fa. Rüttgers) und anschließendes Trocknen beschichtet wurden. Die beschichteten Fasern wurden dann durch Tauchen in eine stark verdünnte Phenolharzlösung und anschließendes Trocknen in einem Umlaufschrank bei 130°C imprägniert. Preßmasse 3 enthielt eine Mischung aus 3 mm- und 6 mm- Fasern im Verhältnis 1 : 2, die wie soeben beschrieben zunächst in die oben genannte Pechlösung, dann in eine konzentrierte Phenolharzlösung getaucht wurden. Danach erfolgte ebenfalls jeweils ein Trocknungs- und Aushärteschritt.

Aus den verschieden beschichteten Fasern stellte man nach bekanntem Verfahren die drei Preßmassen her. Dazu wurden unbehandelte bzw. behandelte Fasern mit Phenolharz, Titancarbid und Graphit als Füllstoff in einem Mischkneter zu einer Preßmasse verknetet. Der Faservolumenanteil betrug 38%.

Mit diesen Preßmassen wurde eine Bremsscheibe hergestellt. Dazu wurde die endformnahe Matrize einer Warmpresse gefüllt. Die Befüllung erfolgte in fünf Schritten ohne Vorverdichten. Zunächst befüllte man mit Preßmasse 1; die Höhe der Schicht betrug ca. 13 mm. Es folgte eine zweite Schicht aus Preßmasse 2 mit einer Füllhöhe von etwa 10 mm, eine dritte Schicht aus Preßmasse 3 mit einer Füllhöhe von etwa 20 mm, eine vierte Schicht aus Preßmasse 2 mit einer Füllhöhe von etwa 10 mm und eine fünfte und letzte Schicht aus Preßmasse 1 mit einer Füllhöhe von etwa 13 mm. Diese Schichtung wurde mit etwa 80 Bar verpresst. Das Ergebnis war eine Scheibe von ca. 25 mm Dicke.

Diese Preßmasse wurde bei etwa 150°C zu einer formstabilen CFK-Scheibe ausgehärtet, wie sie in Figur 3 dargestellt ist. Die Pyrolyse fand bei 800°C in einem Pyrolyseofen unter Schutzgas statt. Die anschließende Infiltration mit flüssigem Silizium wurde unter Vakuum bei etwa 1600°C mit einer flüssigen Siliziumschmelze durchgeführt. Der resultierende C/SiC-Körper wurde auf Raumtemperatur heruntergekühlt.

Die resultierende Bremsscheibe wurde mit Bremsbelägen aus demselben Material, jedoch mit einem geringeren Siliziumanteil, getestet. Die Reibwerte lagen bei sehr guten 0,55 - 0,6.

Die Biegefestsigkeitswerte wurden für die einzelnen Schichten separat ermittelt. Die Dreipunktbiegefestsigkeit des Materials aus der Preßmasse 1 betrug etwa 170 MPa bei einer Dehnung von 0,12%. Die Dreipunktbiegefestsigkeit des Materials aus der Preßmasse 2 betrug etwa 91 MPa bei einer Dehnung von 0,09%. Die Dreipunktbiegefestsigkeit des Materials aus der Preßmasse 3 schließlich betrug ca. 67 MPa bei einer Dehnung von 0,21%.

Ausführungsbeispiel 2

Es wurden gleiche Anteile von 3 mm langen Kurzfasern SCF3 und 6 mm langen Kurzfasern SCF6 der Firma SGL sowie T 800/6K Fasern der Firma Toray von 24 mm Länge verwendet. Die 3 mm- und

6 mm-Fasern wurden wie oben beschrieben zunächst mit einer Schicht aus Pyrokohlenstoff und dann mit einer Schicht aus Phenolharz versehen. Die 24 mm-Fasern besaßen eine über einen CVD-Prozeß mittels Methan aufgebrachte Pyrokohlenstoffsenschicht (PyC) und eine Harzbeschichtung, die durch Tauchen aufgebracht wurde.

Die so behandelten Fasern wurden wie oben beschrieben zu einer Preßmasse verarbeitet. Der Anteil der erfindungsgemäß beschichteten Fasern betrug wiederum 38%. Diese Fasern wurden mit Phenolharz, Titancarbid und Graphit als Füllstoff in einem Mischkneter zu einer Preßmasse verknetet.

Es wurden wie oben beschrieben drei verschiedene Preßmassen hergestellt, wobei die Preßmassen 1 und 2 wie oben beschrieben zusammengesetzt waren und die Preßmasse 3 eine Mischung aus 24 mm- und 6 mm-Fasern im Verhältnis 1 : 2 enthielt.

Die Befüllung der endformnahen Matrize der Warmpresse erfolgte in fünf Schritten ohne Vorverdichten wie oben beschrieben, wobei die Füllhöhe für die Schichten aus der Preßmasse 1 jeweils etwa 10 mm und für die Schichten aus der Preßmasse 2 jeweils etwa 12 mm betrug. Die Schichtung wurde mit 80 Bar verpreßt. Daraus ergab sich eine Scheibe von ca. 25 mm Dicke.

Die Preßmasse wurde bei etwa 150°C zu einer formstabilen CFK-Scheibe ausgehärtet. Die Pyrolyse fand bei 800°C in einem Pyrolyseofen unter Schutzgas statt. Die anschließende Silizierung wurde unter Vakuum bei etwa 1600°C mit einer flüssigen Siliziumschmelze durchgeführt. Der resultierende C/SiC-Körper wurde auf Raumtemperatur heruntergekühlt.

Die Reibwerte, die wie oben beschrieben gemessen wurden, betrugen ebenfalls 0,55 - 0,6. Die Dreipunktbiegefestigkeit des Materials aus der Preßmasse 2 (dicke Harzbeschichtung) betrug ca. 67 MPa bei einer Dehnung von 0,21%. Die Dreipunktbiegefestigkeit von Material aus Preßmasse 3 (PyC/Harzbeschichtung) betrug etwa 107 MPa bei einer Dehnung von 0,42%.

Figur 2 zeigt schematisch eine nach diesem Verfahren hergestellte Bremsscheibe 10 im Querschnitt. Die zentrale Öffnung der Bremsscheibe ist mit 11 und das eigentliche Scheibenmaterial mit 12 bezeichnet. Die Bremsscheibe 10 besteht aus dem erfindungsgemäßen Gradientenwerkstoff 12. Die äußersten Bereiche 13a, 13b an der Oberfläche der Bremsscheibe 10 bilden die Reibflächen. Sie bestehen aus verschleißresistenter widerstandsfähiger keramischer Substanz. Der zentrale Bereich 15 im Inneren der Bremsscheibe 10 bildet einen schadenstoleranten Kern. Er besteht aus einem kohlenstoffhaltigen Material mit wenig ausgeprägten keramischen Eigenschaften, dem insbesondere die für keramische Werkstoffe typische Sprödigkeit fehlt. Die Bereiche 14a und 14b bilden Zwischenbereiche, deren Material nicht so ausgeprägt keramisch wie das der äußeren Bereiche 13a, 13b ist, aber auch nicht so kohlenstoffhaltig wie das Material des zentralen Bereichs 15 ist.

Die Phasengrenzen 16a, b, c und d zwischen den einzelnen Bereichen 13a, b, 14a,b, 15 sind nicht scharf ausgeprägt, sondern eher fließend. Vorzugsweise gehen sie ineinander über. Das erfindungsgemäße Verfahren gewährleistet einen allmäßlichen Übergang und somit einen guten Zusammenhalt zwischen den Bereichen. Zusätzliche Fügeverfahren sind nicht notwendig.

Figur 3 zeigt eine nach dem Ausführungsbeispiel 1 hergestellte Bremsscheibe im CFK-Zustand, also nach dem Pressen, aber vor dem Pyrolyseren des Grünkörpers und vor der Infiltration mit flüssigem Silizium.

Die Figuren 4 und 5 zeigen Schliffbilder des Gradientenaufbaus des in den Figuren 2 und 3 gezeigten porösen Formkörpers. Die verschiedenen Schichten, die nahtlos ineinander übergehen, sind gut zu erkennen.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen eines Faserverbundwerkstoffes mit hochwarmfesten Fasern insbesondere auf der Basis von Kohlenstoff, Silizium, Bor und/oder Stickstoff, wobei aus Fasern, Bindemittel und gegebenenfalls Füllstoffen und/oder Zuschlagstoffen eine Preßmasse hergestellt wird, die in einer Preßform zu einem Grünkörper verpreßt wird,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
daß verschiedene Preßmassen hergestellt werden, die Fasern mit unterschiedlicher Qualität und/oder in unterschiedlichen Anteilen enthalten, und die Preßform in mehreren Schritten nacheinander mit den verschiedenen Preßmassen befüllt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
daß die Preßform ohne Vorverdichten befüllt wird.
3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
daß Fasern verwendet werden, die mit einer Schicht aus pyrolysierbarem Bindemittel überzogen worden sind.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
daß Fasern verwendet werden, die mit einer Schicht aus Pyrokohlenstoff und mit einer Schicht aus pyrolysierbarem Bindemittel überzogen worden sind.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,

daß für die verschiedenen Preßmassen unterschiedlich beschichtete Fasern verwendet werden.

6. Verfahren nach Anspruch 5,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Preßform mit den unterschiedlich beschichteten Fasern derart gefüllt wird, daß ein Grünkörper gebildet wird, aus dem ein Faserverbundwerkstoff mit einem im wesentlichen graphitischen Kern und einer im wesentlichen keramischen Oberfläche erhältlich ist.
7. Verfahren nach Anspruch 6,
dadurch gekennzeichnet,
daß für den im wesentlichen graphitischen Kern Fasern mit einer ausgeprägten Beschichtung und für die im wesentlichen keramische Oberfläche Fasern mit einer dünnen Beschichtung und/oder Fasern ohne Beschichtung verwendet werden.
8. Verfahren nach Anspruch 6,
dadurch gekennzeichnet,
daß für den im wesentlichen graphitischen Kern Fasern mit einer gegenüber der Matrix wenig reaktiven Beschichtung und für die im wesentlichen keramische Oberfläche Fasern mit einer gegenüber der Matrix reaktiveren Beschichtung verwendet werden.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
daß zur Herstellung der Preßmassen im wesentlichen Kurzfasern oder Kurzfaserbündel verwendet werden.
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
daß für die verschiedenen Preßmassen Fasern mit unterschiedlicher Länge verwendet werden.

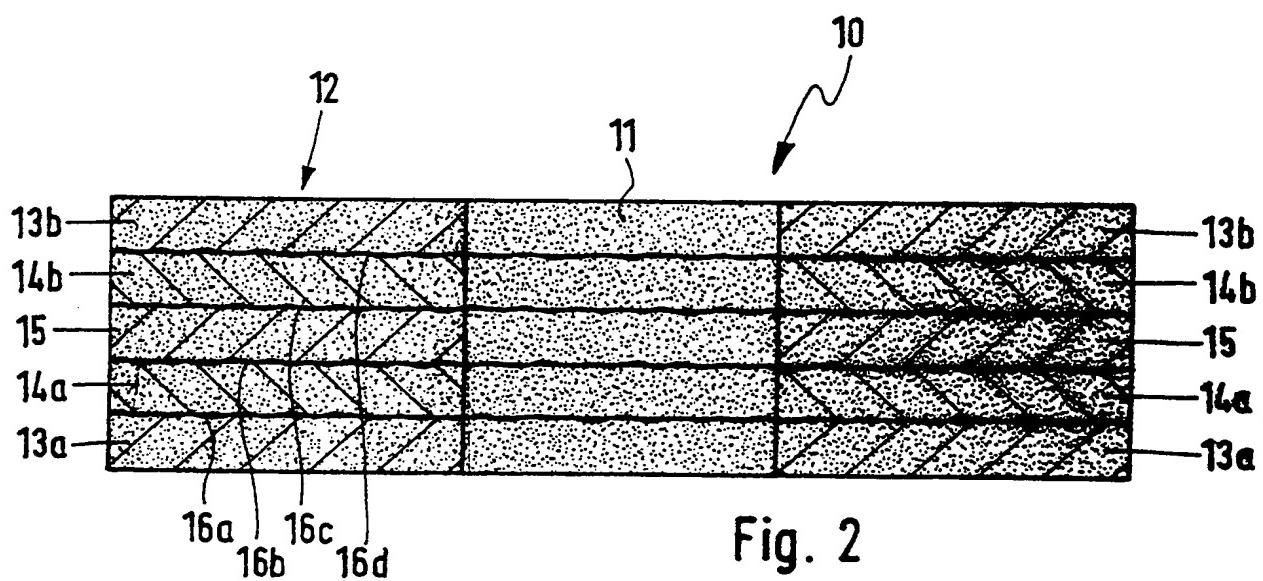
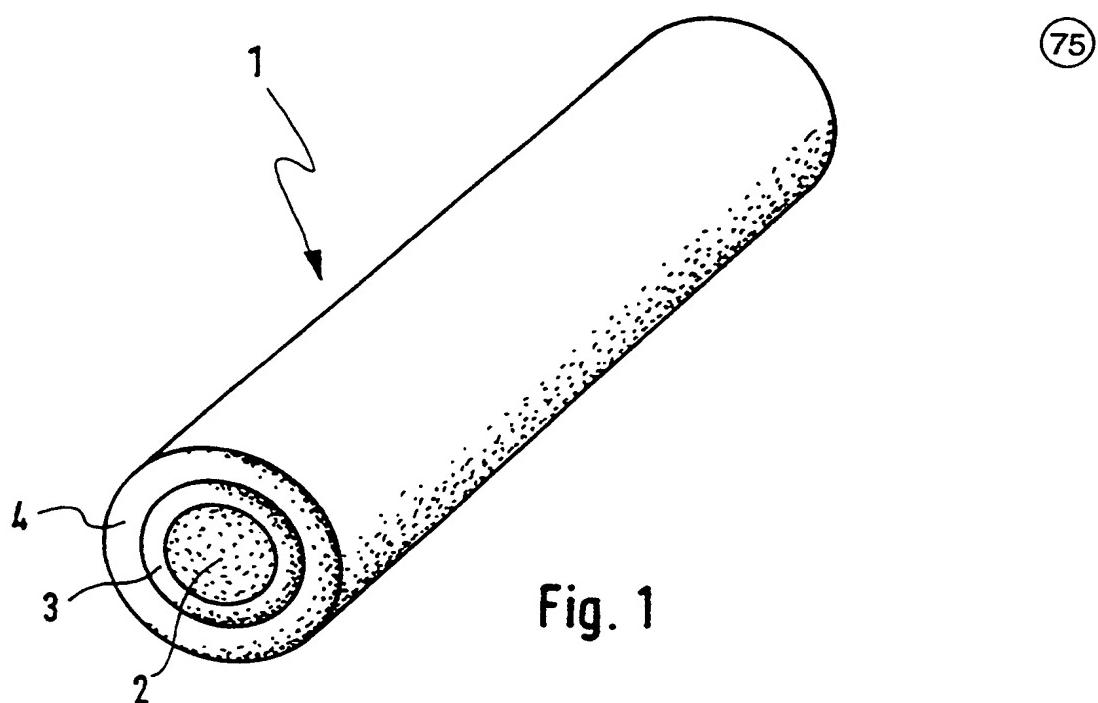
11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß für die verschiedenen Preßmassen Fasern aus einem unterschiedlichen Material verwendet werden.
12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zum Herstellen der Preßmassen die einzelnen Komponenten zu einem Granulat verarbeitet werden, insbesondere durch Aufbaugranulation und das Granulat getrocknet und zu dem Grünkörper verpreßt wird.
13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Granulat durch Trocken- oder Warmfließpressen verpreßt wird.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß zum Herstellen der Preßmasse die einzelnen Komponenten in einem Kneter gemischt werden und die Mischung zu einem Grünkörper verpreßt wird.
15. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Preßmasse ein thermisch aushärtbares Bindemittel zugegeben wird und der gepreßte Grünkörper unter Erwärmen ausgehärtet wird.
16. Faserverbundwerkstoff mit hochwarmfesten Fasern insbesondere auf der Basis von Kohlenstoff, Silizium, Bor und/oder Stickstoff, dadurch gekennzeichnet, daß er durch das Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15 herstellbar ist.

17. Faserverbundwerkstoff mit hochwarmfesten Fasern insbesondere auf der Basis von Kohlenstoff, Silizium, Bor und/oder Stickstoff,
dadurch gekennzeichnet,
daß er aus mindestens zwei verschiedenen ineinander übergehenden Schichten besteht, die Fasern mit unterschiedlicher Qualität und/oder in unterschiedlichen Anteilen enthalten.
18. Faserverbundwerkstoff nach Anspruch 17,
dadurch gekennzeichnet,
daß er Fasern mit einer Schicht Kohlenstoff und/oder Pyrokohlenstoff enthält.
19. Faserverbundwerkstoff nach Anspruch 17 oder 18,
dadurch gekennzeichnet,
daß die verschiedenen Schichten unterschiedlich beschichtete Fasern aufweisen.
20. Faserverbundwerkstoff nach einem der Ansprüche 17 bis 19,
dadurch gekennzeichnet,
daß er einen im wesentlichen graphitischen Kern und eine im wesentlichen keramische Oberfläche aufweist.
21. Faserverbundwerkstoff nach Anspruch 20,
dadurch gekennzeichnet,
daß der im wesentlichen graphitischen Kern Fasern mit einer ausgeprägten Beschichtung und die im wesentlichen keramische Oberfläche Fasern mit einer dünnen Beschichtung und/oder Fasern ohne Beschichtung enthält.
22. Faserverbundwerkstoff nach Anspruch 20,
dadurch gekennzeichnet,
daß der im wesentlichen graphitischen Kern wenig oder keine mit der Matrix reaktionsgebundene Fasern und die im wesentlichen keramische Oberfläche überwiegend oder ausschließlich mit der Matrix reaktionsgebundene Fasern aufweisen.

23. Faserverbundwerkstoff nach einem der Ansprüche 17 bis 22, durch gekennzeichnet,
daß er im wesentlichen Kurzfasern oder Kurzfaserbündel aufweist.
24. Faserverbundwerkstoff nach einem der Ansprüche 17 bis 23, durch gekennzeichnet,
daß die verschiedenen Schichten Fasern mit unterschiedlicher Länge aufweisen.
25. Faserverbundwerkstoff nach einem der Ansprüche 17 bis 24, durch gekennzeichnet,
daß die verschiedenen Schichten Fasern aus einem unterschiedlichen Material aufweisen.

.00o.

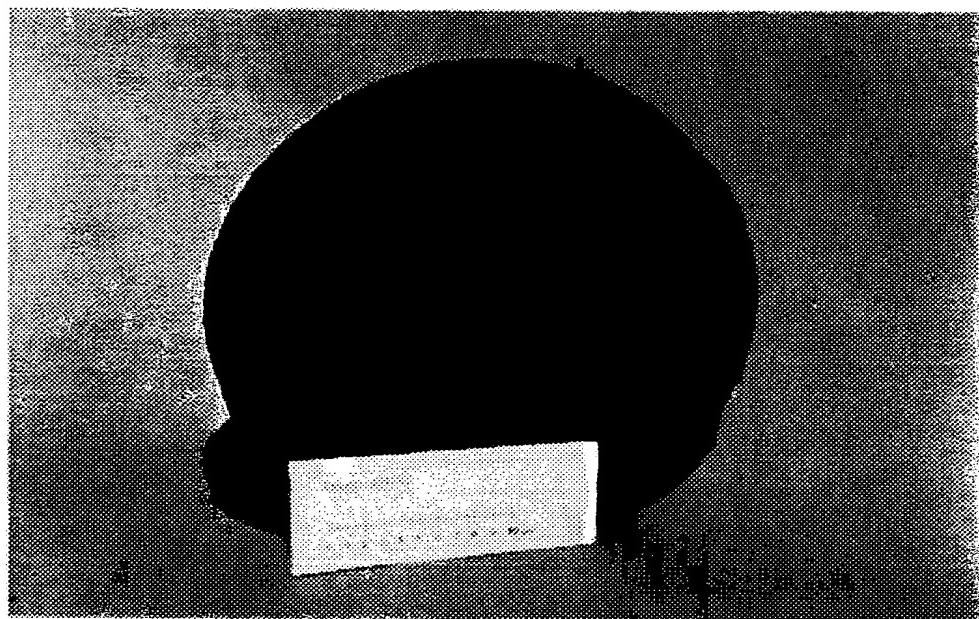
1/4

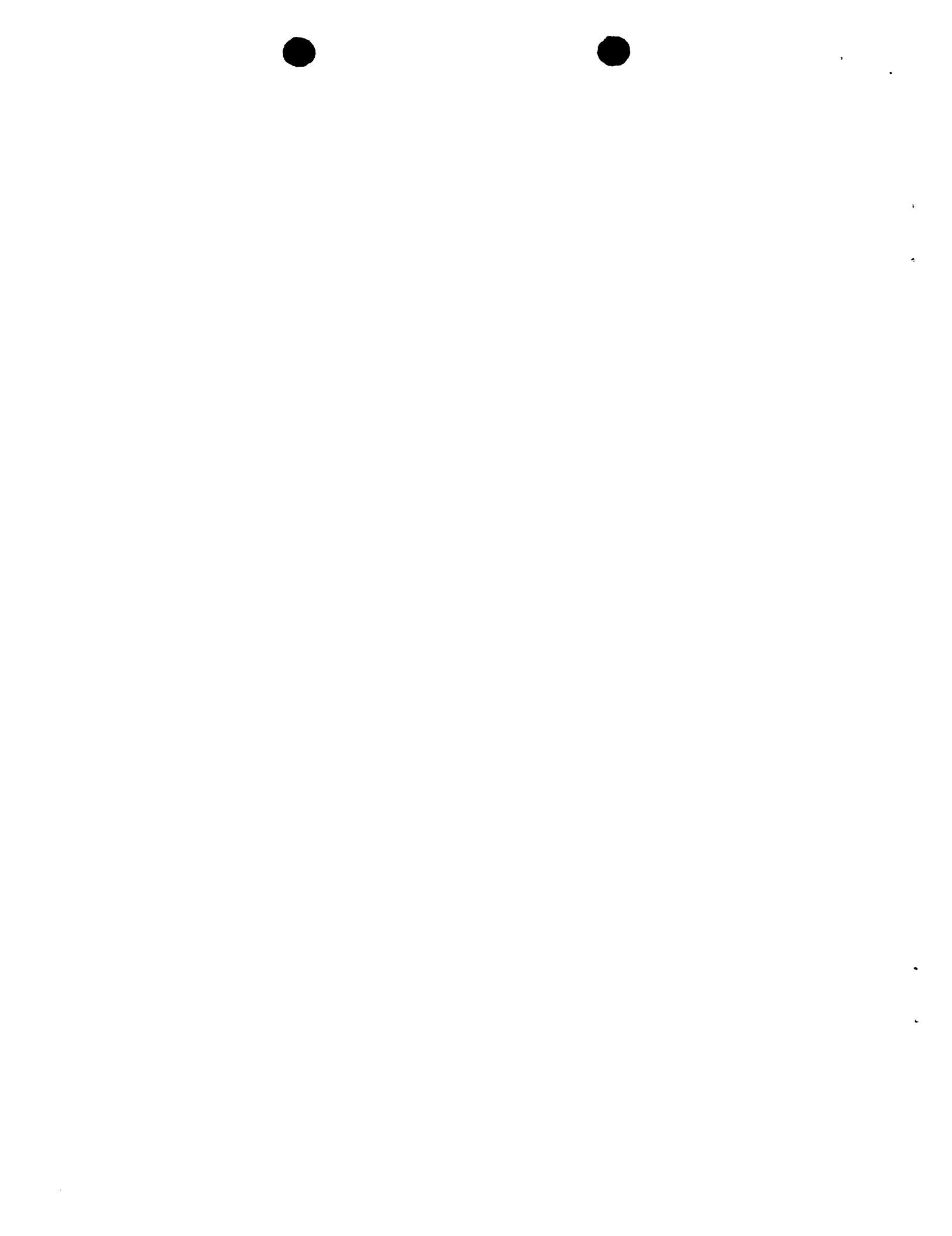




2/4

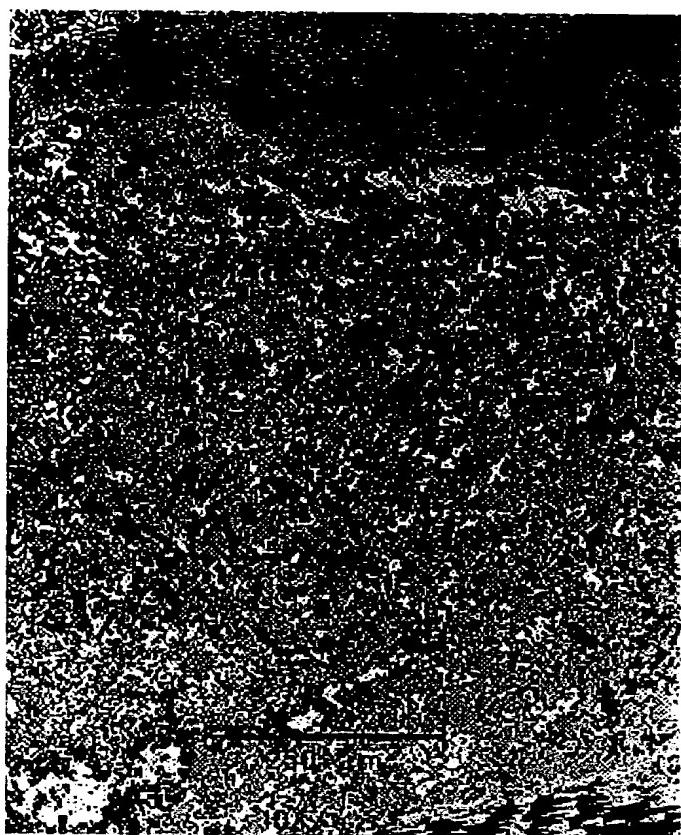
Figur 3

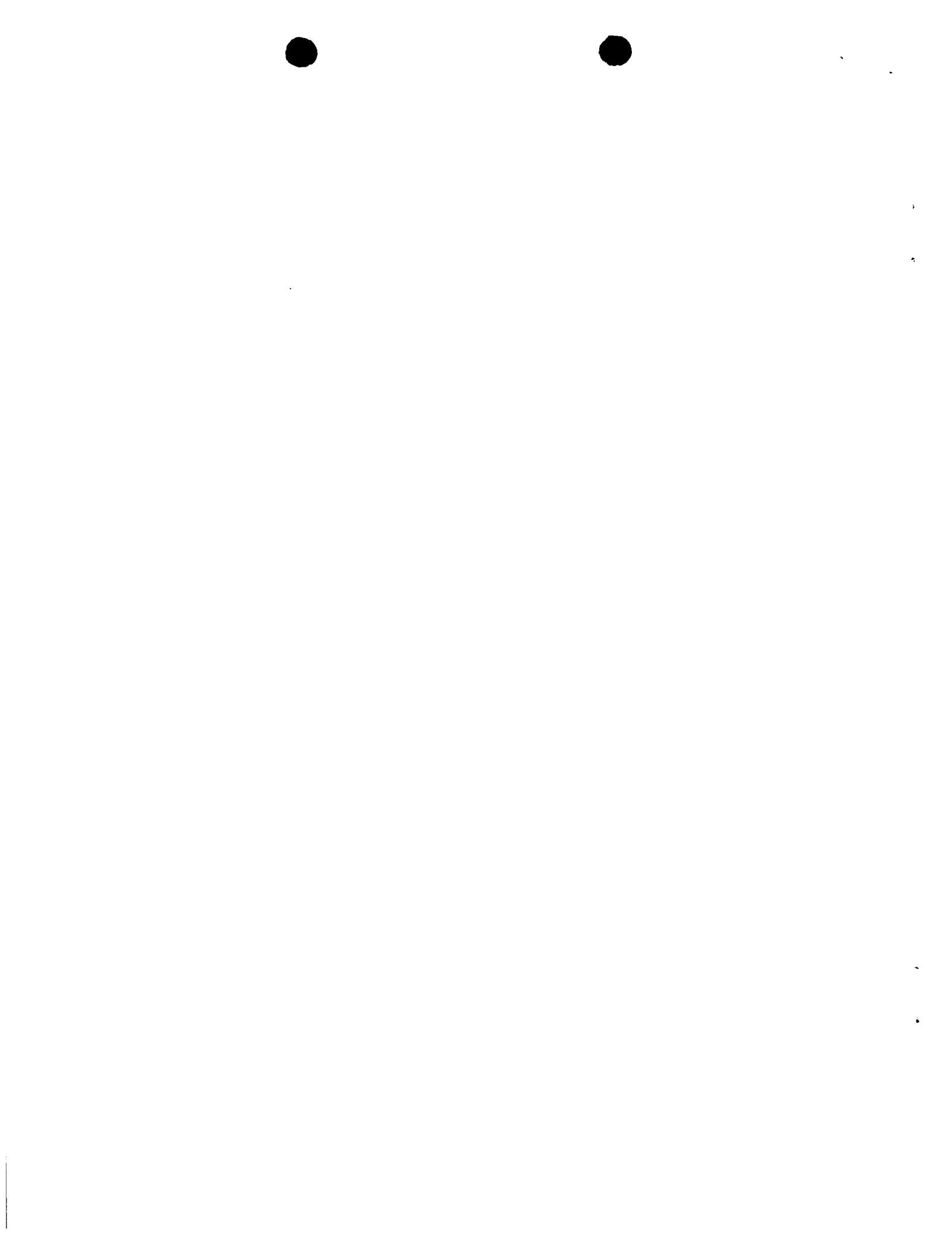




3/4

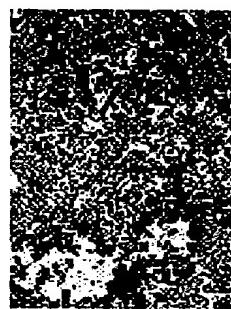
Figur 4





4/4

Figur 5





INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/00611

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 B32B18/00 C04B35/80 F16D69/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	EP 0 528 131 A (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES) 24 February 1993 see claims 1,6,11,13 see tables 1,2 see examples ---	1,2,11, 16,17,25 6,19
X A	EP 0 643 023 A (ABB PATENT GMBH) 15 March 1995 see column 4, line 3 - line 20; figure 1 see column 2, line 53 - line 57 ---	16,17 20,23
X	US 5 424 109 A (BAETZ JAY G) 13 June 1995 see claim 1 -----	17,25

 Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

31 May 1999

Date of mailing of the international search report

07/06/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rosenberger, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/00611

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0528131 A	24-02-1993	JP 5051268 A DE 69219240 D DE 69219240 T US 5354398 A	02-03-1993 28-05-1997 07-08-1997 11-10-1994
EP 0643023 A	15-03-1995	DE 4331307 A JP 7187787 A	16-03-1995 25-07-1995
US 5424109 A	13-06-1995	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/00611

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 B32B18/00 C04B35/80 F16D69/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C04B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X A	EP 0 528 131 A (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES) 24. Februar 1993 siehe Ansprüche 1,6,11,13 siehe Tabellen 1,2 siehe Beispiele ----	1,2,11, 16,17,25 6,19
X A	EP 0 643 023 A (ABB PATENT GMBH) 15. März 1995 siehe Spalte 4, Zeile 3 – Zeile 20; Abbildung 1 siehe Spalte 2, Zeile 53 – Zeile 57 ----	16,17 20,23
X	US 5 424 109 A (BAETZ JAY G) 13. Juni 1995 siehe Anspruch 1 -----	17,25

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :	"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist	"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)	"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht	
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
31. Mai 1999	07/06/1999
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Rosenberger, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/00611

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0528131 A	24-02-1993	JP 5051268 A DE 69219240 D DE 69219240 T US 5354398 A	02-03-1993 28-05-1997 07-08-1997 11-10-1994
EP 0643023 A	15-03-1995	DE 4331307 A JP 7187787 A	16-03-1995 25-07-1995
US 5424109 A	13-06-1995	KEINE	

GEÄNDERTE ANSPRÜCHE

[beim Internationalen Büro am 9. August 1999 (09.08.99) eingegangen;
ursprüngliche Ansprüche 1-25 durch geänderte Ansprüche 1-19 ersetzt (4 Seiten)]

1. Verfahren zum Herstellen eines Faserverbundwerkstoffes mit hochwarmfesten Kohlenstofffasern, die mit einer Matrix auf Siliziumbasis reaktionsgebunden sind, wobei aus Fasern, Bindemittel und gegebenenfalls Füllstoffen und/oder Zuschlagstoffen eine Preßmasse hergestellt wird, die in einer Preßform zu einem Grünkörper verpreßt wird,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
daß verschiedene Preßmassen hergestellt, für welche jeweils unterschiedlich mit mindestens einer Schicht aus mindestens einem pyrolysbarem Bindemittel beschichtete Fasern verwendet werden und die Preßform in mehreren Schritten nacheinander mit den verschiedenen Preßmassen befüllt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
daß die Preßform ohne Vorverdichten befüllt wird.
3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
daß Fasern verwendet werden, die mit einer Schicht aus Pyrokohlenstoff und mit einer Schicht aus pyrolysbarem Bindemittel überzogen worden sind.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,

daß die Preßform mit den unterschiedlich beschichteten Fasern derart gefüllt wird, daß ein Grünkörper gebildet wird, aus dem ein Faserverbundwerkstoff mit einem im wesentlichen graphitischen Kern und einer im wesentlichen keramischen Oberfläche erhältlich ist.

5. Verfahren nach Anspruch 4,
dadurch gekennzeichnet,
daß für den im wesentlichen graphitischen Kern Fasern mit einer ausgeprägten Beschichtung und für die im wesentlichen keramische Oberfläche Fasern mit einer dünnen Beschichtung und/oder Fasern ohne Beschichtung verwendet werden.
6. Verfahren nach Anspruch 4,
dadurch gekennzeichnet,
daß für den im wesentlichen graphitischen Kern Fasern mit einer gegenüber der Matrix wenig reaktiven Beschichtung und für die im wesentlichen keramische Oberfläche Fasern mit einer gegenüber der Matrix reaktiveren Beschichtung verwendet werden.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
daß zur Herstellung der Preßmassen im wesentlichen Kurzfasern oder Kurzfaserbündel verwendet werden.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
daß für die verschiedenen Preßmassen Fasern mit unterschiedlicher Länge verwendet werden.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,

daß zum Herstellen der Preßmassen die einzelnen Komponenten zu einem Granulat verarbeitet werden, insbesondere durch Aufbaugranulation und das Granulat getrocknet und zu dem Grünkörper verpreßt wird.

10. Verfahren nach Anspruch 9,
dadurch gekennzeichnet,
daß das Granulat durch Trocken- oder Warmfließpressen verpreßt wird.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8,
dadurch gekennzeichnet,
daß zum Herstellen der Preßmasse die einzelnen Komponenten in einem Kneter gemischt werden und die Mischung zu einem Grünkörper verpreßt wird.

12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Preßmasse ein thermisch aushärtbares Bindemittel zugegeben wird und der gepreßte Grünkörper unter Erwärmung ausgehärtet wird.

13. Faserverbundwerkstoff mit hochwarmfesten Kohlenstofffasern, die mit einer Matrix auf Siliziumbasis reaktionsgebunden sind,
dadurch gekennzeichnet,
daß er durch das Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12 herstellbar ist.

14. Faserverbundwerkstoff nach Anspruch 13,
dadurch gekennzeichnet,
daß er Fasern mit einer Schicht Kohlenstoff und/oder Pyrokohlenstoff enthält.

15. Faserverbundwerkstoff nach einem der Ansprüche 13 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß er einen im wesentlichen graphitischen Kern und eine im wesentlichen keramische Oberfläche aufweist.
16. Faserverbundwerkstoff nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß der im wesentlichen graphitischen Kern Fasern mit einer ausgeprägten Beschichtung und die im wesentlichen keramische Oberfläche Fasern mit einer dünnen Beschichtung und/oder Fasern ohne Beschichtung enthält.
17. Faserverbundwerkstoff nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß der im wesentlichen graphitischen Kern wenig oder keine mit der Matrix reaktionsgebundene Fasern und die im wesentlichen keramische Oberfläche überwiegend oder ausschließlich mit der Matrix reaktionsgebundene Fasern aufweisen.
18. Faserverbundwerkstoff nach einem der Ansprüche 13 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß er im wesentlichen Kurzfasern oder Kurzfaserbündel aufweist.
19. Faserverbundwerkstoff nach einem der Ansprüche 13 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß die verschiedenen Schichten Fasern mit unterschiedlicher Länge aufweisen.

.o.O.o.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 99/00611

A. Klassifizierung des Anmeldungsgegenstandes
IPK 6 B32B18/00 C04B35/80 F16D69/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C04B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^a	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X A	EP 0 528 131 A (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES) 24. Februar 1993 siehe Ansprüche 1,6,11,13 siehe Tabellen 1,2 siehe Beispiele ---	1,2,11, 16,17,25 6,19
X A	EP 0 643 023 A (ABB PATENT GMBH) 15. März 1995 siehe Spalte 4, Zeile 3 - Zeile 20; Abbildung 1 siehe Spalte 2, Zeile 53 - Zeile 57 ---	16,17 20,23
X	US 5 424 109 A (BAETZ JAY G) 13. Juni 1995 siehe Anspruch 1 -----	17,25

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

^a Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

31. Mai 1999

07/06/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Rosenberger, J



INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/00611

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0528131 A	24-02-1993	JP 5051268 A DE 69219240 D DE 69219240 T US 5354398 A	02-03-1993 28-05-1997 07-08-1997 11-10-1994
EP 0643023 A	15-03-1995	DE 4331307 A JP 7187787 A	16-03-1995 25-07-1995
US 5424109 A	13-06-1995	KEINE	



T10

**VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM
GEBIET DES PATENTWESENS**

PCT

REC'D 29 FEB 2000
WIPO PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 27 703/WO/1	WEITERES VORGEHEN	siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsbericht (Formblatt PCT/IPEA/416)
Internationales Aktenzeichen PCT/EP99/00611	Internationales Anmelde datum (Tag/Monat/Jahr) 30/01/1999	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 13/02/1998
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK B32B18/00		
Anmelder DAIMLERCHRYSLER AG et al.		

<p>1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationale vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.</p> <p>2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 5 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).</p> <p>Diese Anlagen umfassen insgesamt 5 Blätter.</p>
<p>3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:</p> <ul style="list-style-type: none"> I <input checked="" type="checkbox"/> Grundlage des Berichts II <input type="checkbox"/> Priorität III <input type="checkbox"/> Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erforderliche Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit IV <input type="checkbox"/> Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung V <input checked="" type="checkbox"/> Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erforderliche Tätigkeit und der gewerbliche Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung VI <input type="checkbox"/> Bestimmte angeführte Unterlagen VII <input type="checkbox"/> Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung VIII <input type="checkbox"/> Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 24/08/1999	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 24.02.2000
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 eprmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Schambeck, W Tel. Nr. +49 89 2399 2135





INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP99/00611

I. Grundlage des Berichts

1. Dieser Bericht wurde erstellt auf der Grundlage (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigefügt, weil sie keine Änderungen enthalten.*):

Beschreibung, Seiten:

1-13 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-24 eingegangen am 09/02/2000 mit Schreiben vom 08/02/2000

Zeichnungen, Blätter:

1/3-3/3 ursprüngliche Fassung

2. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

Beschreibung, Seiten:
 Ansprüche, Nr.:
 Zeichnungen, Blatt:

3. Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)):

4. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	1-24
	Nein: Ansprüche	
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	1-24
	Nein: Ansprüche	
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-24
	Nein: Ansprüche	



**INTERNATIONALER VORLÄUFIGER
PRÜFUNGSBERICHT**

Internationales Aktenzeichen PCT/EP99/00611

2. Unterlagen und Erklärungen

siehe Beiblatt



**INTERNATIONALER VORLÄUFIGER
PRÜFUNGSBERICHT - BEIBLATT**

Internationales Aktenzeichen PCT/EP99/00611

1. Mit dem unabhängigen Anspruch 1 wird Schutz begehrte für ein Verfahren zur Herstellung eines Verbundwerkstoffs aus hochwarmfesten Fasern und einer damit reaktionsgebundenen Matrix auf Siliziumbasis.

(Von den im Recherchenbericht genannten Dokumenten offenbart einzig EP-A-0 643 023 einen Verbundwerkstoff der vorstehend bezeichneten Art.)

Ausgelegt im Lichte der Beschreibung geht die Lehre des Anspruchs 1 dahin, zur Herstellung des Verbundwerkstoffs eine Preßform in mehreren Schritten nacheinander mit verschiedenen faserhaltigen Pressmassen zu befüllen, die Fasern mit unterschiedlicher Qualität und/oder in unterschiedlichen Anteilen enthalten, und die erhaltene Befüllung anschließend zu einem Grünkörper zu verpressen.

Diesbezügliche Anregungen sind keinem der im Recherchenbericht genannten Dokumente zu entnehmen.

Die Zweckmäßigkeit der beanspruchten Verfahrensweise ergibt sich aus dem die Seiten 3 und 4 verbindenden Absatz der Beschreibung zu vorliegender Anmeldung.

Aus dem vorstehenden ergibt sich, daß das beanspruchte Verfahren als neu und auf einer erfinderischen Tätigkeit beruhend zu beurteilen ist.

2. Mit dem unabhängigen Anspruch 16 wird Schutz für das Produkt des beanspruchten Verfahrens begehrte.

Die Anmelderin hat im Prüfungsverfahren geltend gemacht, aufgrund des Preßvorgangs erhalte man beim erfindungsgemäßen Verfahren keine "scharfen Trennlinien" zwischen den einzelnen laminierten Schichten.

Beim beanspruchten Produkt handelt es sich demnach um einen Verbundwerkstoff, der aus hochwarmfesten Fasern und einer damit reaktionsgebundenen Matrix auf Siliziumbasis besteht und Bereiche unterschiedlicher Faserqualitäten und/oder Faseranteile aufweist, wobei zwischen den genannten Bereichen keine "scharfen Trennlinien" vorhanden sind.

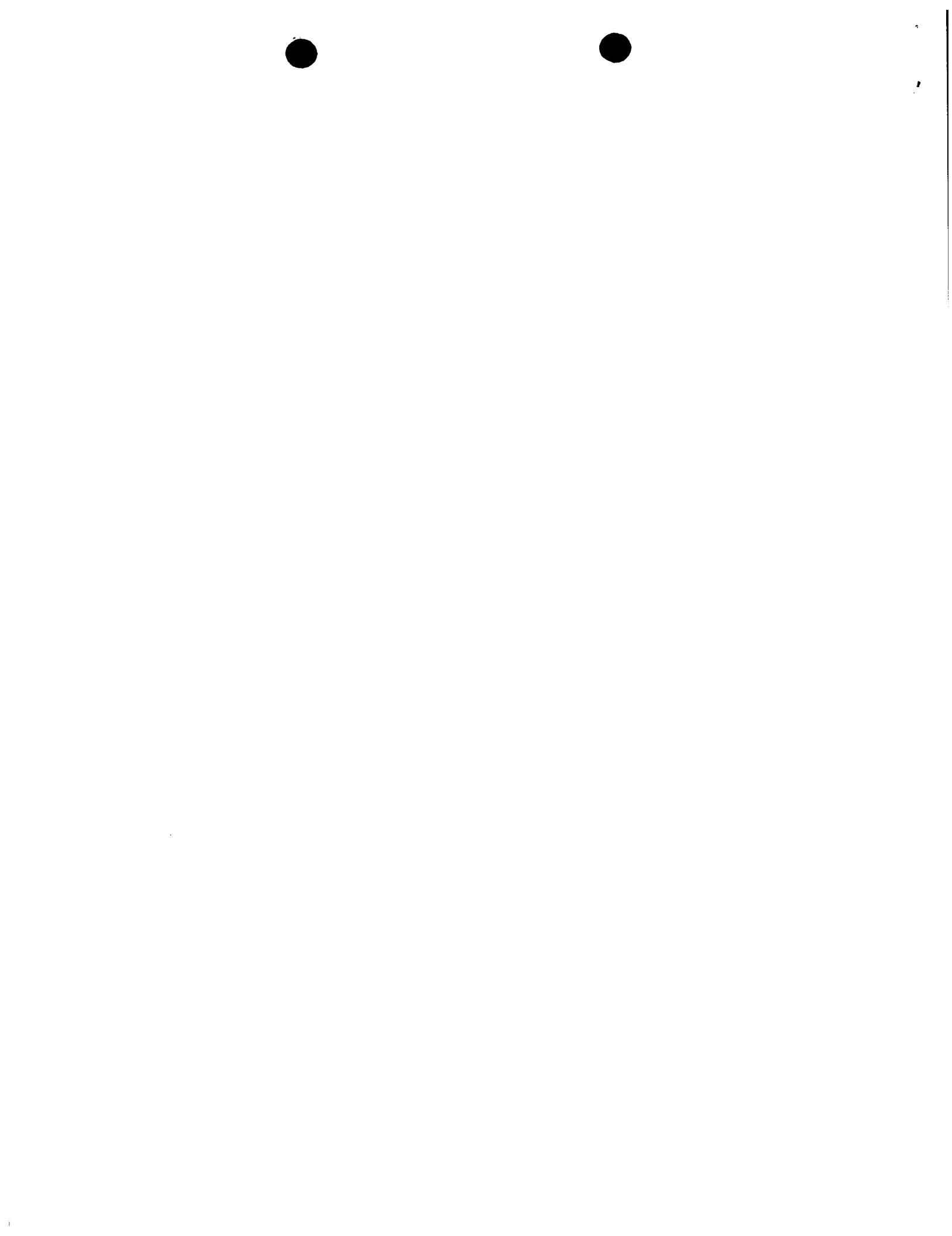


**INTERNATIONALER VORLÄUFIGER
PRÜFUNGSBERICHT - BEIBLATT**

Internationales Aktenzeichen PCT/EP99/00611

Den im Recherchenbericht genannten Dokumenten ist keine diesbezügliche Offenbarung zu entnehmen, geschweige denn eine Anregung dahingehend, daß sich ein Verbundwerkstoff der beanspruchten Art nach einem besonders einfachen Verfahren herstellen läßt.

Das beanspruchte Verfahrensprodukt ist daher als neu und auf einer erforderischen Tätigkeit beruhend zu beurteilen.



PCT/EP 99/00611

DaimlerChrysler AG
StuttgartFTP/P ibr-mw
08.02.2000Neue Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen eines Faserverbundwerkstoffes mit hochwarmfesten Fasern auf der Basis von Kohlenstoff, Silizium, Bor und/oder Stickstoff, die mit einer Matrix auf Siliziumbasis reaktionsgebunden sind, wobei aus Fasern, Bindemittel und gegebenenfalls Füllstoffen und/oder Zuschlagstoffen eine Preßmasse hergestellt wird, die in einer Preßform zu einem Grünkörper verpreßt wird,
durchgekennzeichnet,
daß verschiedene Preßmassen hergestellt werden, die Fasern mit unterschiedlicher Qualität und/oder in unterschiedlichen Anteilen enthalten, und die Preßform in mehreren Schritten nacheinander mit den verschiedenen Preßmassen befüllt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1,
durchgekennzeichnet,
daß die Preßform ohne Vorverdichten befüllt wird.
3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
durchgekennzeichnet,
daß Fasern verwendet werden, die mit einer Schicht aus pyrolysbarem Bindemittel überzogen worden sind.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
durchgekennzeichnet,
daß Fasern verwendet werden, die mit einer Schicht aus Pyrokohlenstoff und mit einer Schicht aus pyrolysbarem Bindemittel überzogen worden sind.

GEÄNDERTES BLATT



5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
daß für die verschiedenen Preßmassen unterschiedlich be-
schichtete Fasern verwendet werden.
6. Verfahren nach Anspruch 5,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
daß die Preßform mit den unterschiedlich beschichteten Fasern
derart befüllt wird, daß ein Grünkörper gebildet wird, aus
dem ein Faserverbundwerkstoff mit einem im wesentlichen
graphitischen Kern und einer im wesentlichen keramischen O-
berfläche erhältlich ist.
7. Verfahren nach Anspruch 6,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
daß für den im wesentlichen graphitischen Kern Fasern mit ei-
ner ausgeprägten Beschichtung und für die im wesentlichen ke-
ramische Oberfläche Fasern mit einer dünnen Beschichtung
und/oder Fasern ohne Beschichtung verwendet werden.
8. Verfahren nach Anspruch 6,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
daß für den im wesentlichen graphitischen Kern Fasern mit ei-
ner gegenüber der Matrix wenig reaktiven Beschichtung und für
die im wesentlichen keramische Oberfläche Fasern mit einer
gegenüber der Matrix reaktiveren Beschichtung verwendet wer-
den.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
daß zur Herstellung der Preßmassen im wesentlichen Kurzfasern
oder Kurzfaserbündel verwendet werden.

GEÄNDERTES BLATT



10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß für die verschiedenen Preßmassen Fasern mit unterschiedlicher Länge verwendet werden.
11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß für die verschiedenen Preßmassen Fasern aus einem unterschiedlichen Material verwendet werden.
12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zum Herstellen der Preßmassen die einzelnen Komponenten zu einem Granulat verarbeitet werden, insbesondere durch Aufbaugranulation und das Granulat getrocknet und zu dem Grünkörper verpreßt wird.
13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Granulat durch Trocken- oder Warmfließpressen verpreßt wird.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß zum Herstellen der Preßmasse die einzelnen Komponenten in einem Kneter gemischt werden und die Mischung zu einem Grünkörper verpreßt wird.
15. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Preßmasse ein thermisch aushärtbares Bindemittel zugegeben wird und der gepreßte Grünkörper unter Erwärmen ausgehärtet wird.

GEÄNDERTES BLATT



16. Faserverbundwerkstoff mit hochwarmfesten Fasern auf der Basis von Kohlenstoff, Silizium, Bor und/oder Stickstoff, die mit einer Matrix auf Siliziumbasis reaktionsgebunden sind, dadurch gekennzeichnet, daß er durch das Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15 herstellbar ist.
17. Faserverbundwerkstoff nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß er Fasern mit einer Schicht Kohlenstoff und/oder Pyrokohlenstoff enthält.
18. Faserverbundwerkstoff nach Anspruch 16 oder 17, dadurch gekennzeichnet, daß die verschiedenen Schichten unterschiedlich beschichtete Fasern aufweisen.
19. Faserverbundwerkstoff nach einem der Ansprüche 16 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß er einen im wesentlichen graphitischen Kern und eine im wesentlichen keramische Oberfläche aufweist.
20. Faserverbundwerkstoff nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß der im wesentlichen graphitischen Kern Fasern mit einer ausgeprägten Beschichtung und die im wesentlichen keramische Oberfläche Fasern mit einer dünnen Beschichtung und/oder Fasern ohne Beschichtung enthält.
21. Faserverbundwerkstoff nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß der im wesentlichen graphitischen Kern wenig oder keine mit der Matrix reaktionsgebundene Fasern und die im wesentlichen keramische Oberfläche überwiegend oder ausschließlich mit der Matrix reaktionsgebundene Fasern aufweisen.

GEÄNDERTES BLATT



22. Faserverbundwerkstoff nach einem der Ansprüche 16 bis 21,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
daß er im wesentlichen Kurzfasern oder Kurzfaserbündel auf-
weist.
23. Faserverbundwerkstoff nach einem der Ansprüche 16 bis 22,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
daß die verschiedenen Schichten Fasern mit unterschiedlicher
Länge aufweisen.
24. Faserverbundwerkstoff nach einem der Ansprüche 16 bis 23,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
daß die verschiedenen Schichten Fasern aus einem unterschied-
lichen Material aufweisen.

.000.

GEÄNDERTES BLATT



PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION (PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Assistant Commissioner for Patents
United States Patent and Trademark
Office
Box PCT
Washington, D.C.20231
ÉTATS-UNIS D'AMÉRIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 26 October 1999 (26.10.99)	
International application No. PCT/EP99/00611	Applicant's or agent's file reference 27703/WO/1
International filing date (day/month/year) 30 January 1999 (30.01.99)	Priority date (day/month/year) 13 February 1998 (13.02.98)
Applicant HAUG, Tilmann et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

24 August 1999 (24.08.99)

in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election was

was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer Jean-Marie McAdams
Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Telephone No.: (41-22) 338.83.38

**VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS**

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Annehmers oder Anwalts 27703/WO/1	WEITERES VORGEHEN	siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 99/00611	Internationales Anmelde datum (Tag/Monat/Jahr) 30/01/1999	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 13/02/1998
Annehmer DAIMLERCHRYSLER AG et al.		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Annehmer gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 2 Blätter.

Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

- a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

- Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.
- b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das
- in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. **Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen** (siehe Feld I).

3. **Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung** (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung

- wird der vom Annehmer eingereichte Wortlaut genehmigt.
- wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der Zusammenfassung

- wird der vom Annehmer eingereichte Wortlaut genehmigt.
- wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Annehmer kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der Zeichnungen ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. ---

- wie vom Annehmer vorgeschlagen
- keine der Abb.
- weil der Annehmer selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.
- weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.



INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/00611

A.	KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
IPK 6	B32B18/00	C04B35/80	F16D69/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C04B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 528 131 A (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES) 24. Februar 1993	1, 2, 11, 16, 17, 25 6, 19
A	siehe Ansprüche 1, 6, 11, 13 siehe Tabellen 1, 2 siehe Beispiele ---	
X	EP 0 643 023 A (ABB PATENT GMBH) 15. März 1995	16, 17
A	siehe Spalte 4, Zeile 3 - Zeile 20; Abbildung 1 siehe Spalte 2, Zeile 53 - Zeile 57 ---	20, 23
X	US 5 424 109 A (BAETZ JAY G) 13. Juni 1995 siehe Anspruch 1 -----	17, 25

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- ° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
 "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
 - "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
 - "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
 - "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
 - "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
31. Mai 1999	07/06/1999
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Rosenberger, J



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/00611

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 0528131 A	24-02-1993	JP 5051268 A		02-03-1993
		DE 69219240 D		28-05-1997
		DE 69219240 T		07-08-1997
		US 5354398 A		11-10-1994
EP 0643023 A	15-03-1995	DE 4331307 A		16-03-1995
		JP 7187787 A		25-07-1995
US 5424109 A	13-06-1995	NONE		



12/21
Translation

11/13
PCT COOPERATION TREATY
PCT
INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

09629187

7
17

Applicant's or agent's file reference 27703/WO/1	FOR FURTHER ACTION	See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)
International application No. PCT/EP99/00611	International filing date (day/month/year) 30 January 1999 (30.01.99)	Priority date (day/month/year) 13 February 1998 (13.02.98)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC B32B 18/00		
TC RECEIVED ROOM		
Applicant	DAIMLERCHRYSLER AG	

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 5 sheets, including this cover sheet.

This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of 5 sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I Basis of the report
 - II Priority
 - III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
 - IV Lack of unity of invention
 - V Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
 - VI Certain documents cited
 - VII Certain defects in the international application
 - VIII Certain observations on the international application
- TC
RECEIVED
ROOM

Date of submission of the demand 24 August 1999 (24.08.99)	Date of completion of this report 24 February 2000 (24.02.2000)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.



INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP99/00611

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of (*Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.*):

- the international application as originally filed.
- the description, pages 1-13, as originally filed,
pages _____, filed with the demand,
pages _____, filed with the letter of _____,
pages _____, filed with the letter of _____.
- the claims, Nos. _____, as originally filed,
Nos. _____, as amended under Article 19,
Nos. _____, filed with the demand,
Nos. 1-24, filed with the letter of 09 February 2000 (09.02.2000),
Nos. _____, filed with the letter of _____.
- the drawings, sheets/fig 1/3-3/3, as originally filed,
sheets/fig _____, filed with the demand,
sheets/fig _____, filed with the letter of _____,
sheets/fig _____, filed with the letter of _____.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- the description, pages _____
- the claims, Nos. _____
- the drawings, sheets/fig _____

3. This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:



INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/EP 99/00611**V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement**

1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-24	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-24	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-24	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

1. Independent Claim 1 seeks protection for a process for producing a composite made of highly heat-resistant fibers and for a reaction bounded silicon-based matrix related thereto.

(Of the documents mentioned in the search report, only EP-A-0 643 023 discloses a composite of the above-mentioned kind.)

When interpreted in light of the description, the teaching of Claim 1 is directed to producing the composite by successively filling a compression mold in several steps with different fibrous compression molding compound materials, the fibers being of different quality and/or in different portions, and the resultant fill subsequently being pressed into a green body.

None of the documents cited in the search report contains suggestions of this nature.

The usefulness of the process claimed is found in the paragraph bridging pages 3 and 4 of the description in the present application.



Based on the above, the claimed process qualifies as novel and inventive.

2. Independent Claim 16 seeks protection for the product of the claimed process.

The applicants have proven in the examination proceedings that, owing to the compression method, the process according to the invention produces no "sharp separating lines" between the individual laminations.

The product claimed is thus a composite made of highly heat-resistant fibers and a silicon-based reaction bound matrix associated therewith and having regions of differing quality fiber and/or fiber portions, there being no "sharp separating lines" between the individual laminations.

The documents cited in the search report do not disclose any related subject matter, not to mention any suggestion to the effect that a composite of the kind claimed could be produced by a particularly simple process.

The process product claimed is therefore novel and involves an inventive step.

